

Индивидуальные полосы наведенного поглощения в MgF_2

А.П.Сергеев, П.Б.Сергеев

Изучены спектры поглощения образцов MgF_2 , облученных электронным пучком и лазерным излучением с $\lambda = 248, 308$ и 372 нм. В этих спектрах выделено 14 индивидуальных полос поглощения. Параметры восьми из них получены впервые. Проведена привязка выделенных полос к собственным дефектам кристалла MgF_2 .

Ключевые слова: MgF_2 , полосы поглощения, дефекты, ионизирующее излучение, лазерное излучение.

1. Введение

Кристаллы MgF_2 прозрачны для излучения с длиной волны $\lambda > 110$ нм и имеют высокую механическую прочность. Это делает их незаменимыми при работе с ВУФ излучением, в частности с лазерным излучением. Однако со временем под действием коротковолнового излучения окна из MgF_2 теряют свою прозрачность [1–6]. К этому же приводит воздействие и других ионизирующих излучений [7–16]. В работах [7–16] было показано, что при облучении образцов из MgF_2 импульсами электронного пучка (ЭП), рентгеновского, гамма- и нейтронного излучений, а также при имплантации тяжелых ионов происходит монотонное нарастание поглощения в MgF_2 в целой серии полос. Этим MgF_2 сильно отличается от кристаллов CaF_2 и BaF_2 [10, 11, 13–15], что пока не нашло объяснения.

Появление наведенного ионизирующим излучением поглощения в MgF_2 негативно сказывается на работоспособности окон световых источников. Однако кристаллы с центрами окраски, ответственными за эти полосы поглощения, можно попытаться использовать для получения лазерной генерации, в качестве светофильтров, фотохромных материалов или для других полезных применений. И здесь актуально изучение свойств собственных центров окраски MgF_2 .

В последние годы мы проводили испытания на радиационную прочность различных оптических материалов для окон эксимерных лазеров при воздействии на эти материалы ЭП [13–18]. Испытывались и образцы MgF_2 разной чистоты [13–16]. За время испытаний было накоплено большое количество спектров пропускания образцов MgF_2 с наведенным ЭП поглощением различной интенсивности. Эти спектры в диапазоне 110–1000 нм представлялись в виде числовых таблиц $T(\lambda)$ и вводились в компьютер, что существенно упростило их анализ.

После окончания облучения ЭП образцы хранились в темноте при комнатной температуре. В таких условиях релаксация наведенного поглощения практически отсут-

ствует [7–9, 13–15]. С частью этих образцов проводились эксперименты по изучению влияния светового, в том числе и лазерного, облучения на остаточное поглощение. Так появилась дополнительная совокупность спектров, отражающих процессы фотопреобразования дефектов.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении и систематизации индивидуальных полос поглощения MgF_2 и их привязке к соответствующим центрам окраски на основе анализа накопленных нами и имеющихся в литературе результатов. Это является важнейшим этапом на пути понимания физики процессов дефектообразования в MgF_2 и разработке их моделей, так необходимых для предсказания поведения кристалла при разном воздействии на него ионизирующих и лазерных излучений.

2. Методика экспериментов

В связи с тем, что подробности наших экспериментов по изучению поведения образцов оптических материалов под действием ЭП были описаны во многих работах [13–18], остановимся лишь на наиболее существенных деталях.

Образцы кристаллов MgF_2 толщиной 3–5 мм и диаметром примерно 12 мм были предоставлены ГОИ им. С.И.Вавилова, а также фирмами Korth Kristalle и Corning Incorporated. Далее при представлении результатов фирма-производитель образца будет обозначаться первой буквой ее названия. По информации от производителей образцы из Korth Kristalle и Corning содержали примеси в количестве ~ 20 ppm. У образцов из ГОИ общее содержание примесей было примерно на порядок выше, а направление оптических осей в них было произвольным. У всех остальных образцов ось [001] была перпендикулярна поверхности.

Образцы облучались ЭП на установке ЭЛА [19]. Они были размещены в нишах металлической пластины и прикрыты фольгой из титана толщиной 14–80 мкм. Толщина фильтра из фольги определяла энергию дошедших до образцов электронов и плотность их энергии за импульс F_{e1} [13–17]. Такое размещение образцов снижает до минимума электрические поля, возникающие в диэлектриках при воздействии на них пучками заряженных частиц [20]. Кроме того, фольга защищала образцы от световой подсветки, в частности от люминесценции

А.П.Сергеев, П.Б.Сергеев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53;
e-mail: psergeev@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 2 марта 2007 г., после доработки – 24 апреля 2007 г.

воздуха, вызванной его облучением электронным пучком.

Использовавшийся ЭП имел следующие характеристики: $F_{e1} \leq 2.4$ Дж/см², энергия электронов не превышала 280 кэВ, длительность импульса составляла 80 нс, частота повторения – около 20 импульсов в час. Общий флюенс облучения образцов F_e определялся как сумма флюенсов за все импульсы.

После облучения образцов с требуемым F_e спектры их пропускания $T(\lambda)$ измерялись в видимой области на спектрофотометре Genesis-2 фирмы Spectronics, а в области 120–240 нм – на ВМР-2. Эти спектры представлялись в виде числовых таблиц с шагом по длине волны, равным, как правило, 3 нм. Типичные спектры пропускания образцов MgF₂ после облучения ЭП с соответствующим F_e (цифры после знака _ в Дж/см²) показаны на рис.1.

Путем поточечного преобразования по формуле

$$D(\lambda) = \ln[T_0(\lambda)/T(\lambda)] \quad (1)$$

(где T_0 – исходное пропускание образца) из спектров пропускания получались спектры оптической плотности D .

Типичные спектры $D(\lambda)$, построенные для соответствующих спектров $T(\lambda)$ на рис.1, показаны на рис.2.

В проведенных экспериментах основная часть образцов облучалась ЭП с общим флюенсом до 3–4 кДж/см², а для пары образцов из ГОИ он достигал 10 кДж/см². При этом в приповерхностной зоне (толщиной ~0.1 мм) данной пары образцов поглощенная доза составила около 3×10^8 Гр. Такой уровень облучения в большинстве случаев был выше достигнутого ранее [7–11], что позволило нам обнаружить некоторые новые особенности в спектрах наведенного поглощения MgF₂, в частности полосу с максимумом на длине волны 465 нм, хорошо различимую на рис.1 у образца из ГОИ с $F_e \sim 10$ кДж/см², а также полосу на длине волны 517 нм.

3. Индивидуальные полосы в спектрах поглощения MgF₂

Наличие большого набора спектров наведенного поглощения MgF₂ различной интенсивности позволило применить метод Аленцева–Фока [21], а также разност-

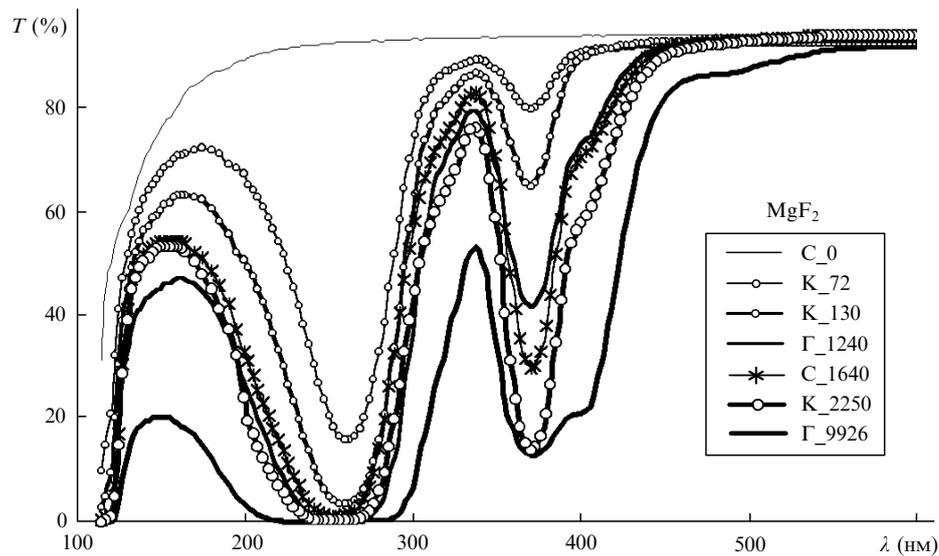


Рис.1. Типичные спектры пропускания T образцов MgF₂ от разных производителей после облучения ЭП с соответствующим флюенсом F_e (фирма-производитель F_e в Дж/см²).

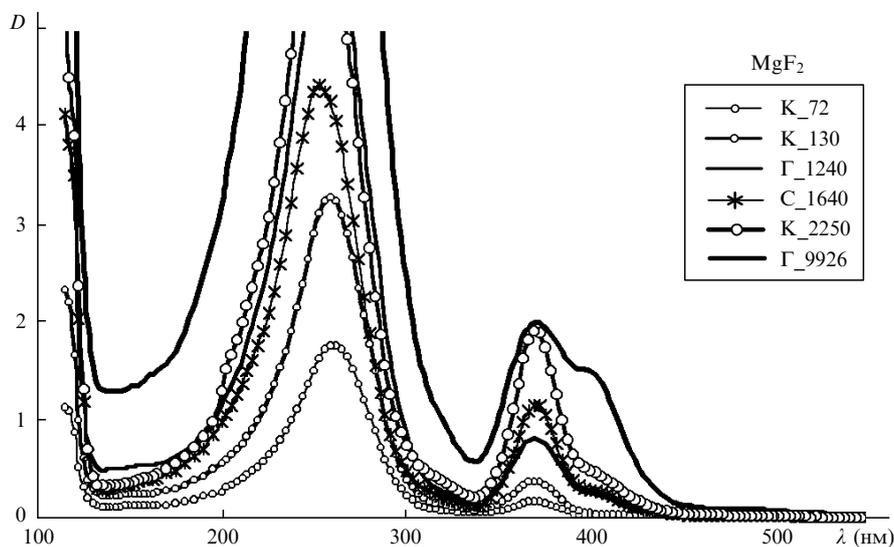


Рис.2. Спектры оптической плотности D , соответствующие спектрам пропускания образцов MgF₂ на рис.1.

ные методы для выделения индивидуальных полос поглощения. При этом использовались и результаты работ [1–12, 22–24], в которых характеристики ряда полос, расположенных в спектральной области $\lambda \sim 200 - 500$ нм, уже были определены, а сами полосы привязаны к соответствующим центрам окраски. Первые результаты этих исследований обсуждались в [15, 25]. Здесь мы детально представляем все последние уточненные данные.

Большинство индивидуальных полос поглощения MgF₂, как показали наши многочисленные проверки, хорошо описываются гауссовым профилем по энергии E :

$$A_N = K_N \exp\{-\ln 2[(E_N^{\max} - E)/\Delta E_N]^2\}. \quad (2)$$

Если вместо переменной E использовать длину волны λ , то выражение (2) преобразуется к виду

$$A_N = K_N \exp\{-\ln 2[(\lambda_N^{\max} + \Delta\lambda_N)/\Delta\lambda_N]^2 \times [(\lambda_N^{\max} - \lambda)/\lambda]^2\}. \quad (3)$$

Здесь E_N^{\max} и λ_N^{\max} – положения максимума N -й полосы поглощения на шкалах энергий и длин волн; ΔE_N и $\Delta\lambda_N$ – полуширины полосы на полувысоте в соответствующих единицах; K_N – амплитудный коэффициент полосы. Для некоторых полос более точное описание их формы получалось на основе выражения

$$A_N = K_N \exp\{-\ln 2[(\lambda_N^{\max} - \lambda)/\Delta\lambda_N]^2\}. \quad (4)$$

Выражения (3), (4) мы и использовали для описания выделяемых полос поглощения, что существенно упростило проведение необходимых расчетов при разложении большого набора экспериментальных спектров на индивидуальные составляющие.

Характеристики всех выделенных полос, соответствующих гауссовой аппроксимации по формулам (3), (4) представлены в табл.1. Полосы, описываемые выражением (4), отмечены в первой колонке звездочкой. Погрешность определения λ_N^{\max} для всех полос не превышала 3 нм, а для $\Delta\lambda_N$ она составляла не более 10 %.

С помощью подбора амплитудных коэффициентов K_N для этих индивидуальных полос и последующего суммирования их спектральных вкладов нам удавалось воспроизводить формы всех экспериментальных спектров $D(\lambda)$. На рис.3 приведены результаты одной из таких реконструкций для спектра образца К_2250 (образец из Korth Kristalle, облученный ЭП с флюенсом 2250 Дж \times см⁻²). Линиями, обозначенными $L\lambda_N^{\max}$, показаны индивидуальные полосы. Амплитудные коэффициенты, ис-

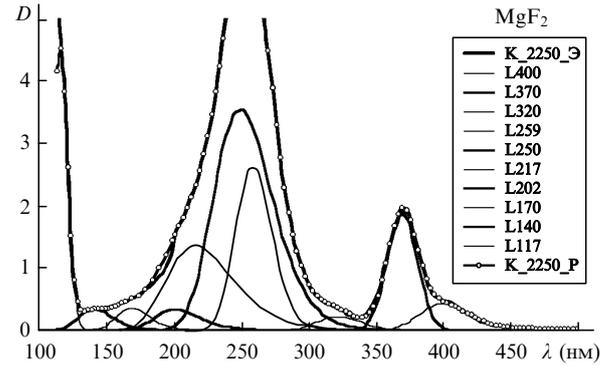


Рис.3. Разложение спектра оптической плотности D образца К_2250 (образец из Korth Kristalle, облученный ЭП с флюенсом 2250 Дж \times см⁻²) на индивидуальные полосы (L). К_2250_Э – экспериментальный спектр, К_2250_Р – расчетный спектр с учетом вклада от всех индивидуальных полос. Слабые полосы с $K_N < 0.1$ на рисунке не показаны.

пользовавшиеся в этом случае, приведены в табл.1. Они дают представление о соотношении интенсивностей используемого базисного набора полос в спектрах наведенного ЭП поглощения MgF₂. Погрешность определения коэффициентов K_N составляла около 10 % при $K_N > 1$, ~ 30 % при $K_N \sim 0.1$ и более 100 % при $K_N \lesssim 0.01$. Отметим, что параметры полос с $K_N \sim 0 - 0.02$, приведенные в табл.1, были найдены и уточнены из спектров других образцов, где эти полосы были значительно сильнее. Стоит подчеркнуть, что параметры полос 1–5, 8, 13–14 приводятся впервые, хотя существование некоторых из них и отмечалось в литературе, о чем подробнее будет сказано ниже.

4. Фототрансформация спектров поглощения MgF₂

Селективное световое воздействие в полосы поглощения MgF₂, как и у большинства других кристаллов, вызывает преобразование их интенсивностей. Этот эффект давно используется для изучения природы центров окраски и в MgF₂ [1–5, 7–10]. Выделение индивидуальных полос в спектре поглощения данного кристалла позволяет перейти к количественному описанию этого эффекта, что мы и продемонстрируем в данном разделе.

При облучении кристаллов MgF₂ светом, спектр которого попадает в полосу поглощения F-центров (сильная полоса с максимумом в области 260 нм на рис.1 и 2), происходит сильное просветление этой полосы [7–10]. При этом изменяется поглощение и на других центрах окраски. Эти эффекты мы проверяли с использованием излучения KгF-лазера ($\lambda = 248$ нм) установки ЭЛА [19]. Плотность энергии лазерного излучения (флюенс ЛИ) за импульс длительностью 80 нс на образцах была равна 0.1 Дж/см². Флюенсы ЛИ за первую, вторую и третью серии импульсов составляли 5, 6 и 25 Дж/см², а общий флюенс после каждой последовательной серии при этом равнялся соответственно 5, 11 и 36 Дж/см². После каждого облучения проводилась регистрация спектров поглощения образцов.

На рис.4 представлены спектры $D(\lambda)$ одного из коринговских образцов MgF₂ с рабочим номером 1 (С1), облученного ЭП с $F_e = 1640$ Дж/см² и пролежавшего после этого в темноте до лазерного облучения два года (кривая С1*+0). Кривые С1*+5, С1*+11 и С1*+36 – спектры

Табл.1. Характеристики индивидуальных полос поглощения в MgF₂.

| N | λ_N^{\max} (нм) | E_N^{\max} (эВ) | $\Delta\lambda_N$ (нм) | K_N |
|-----|-------------------------|-------------------|------------------------|-------|
| 1 | 117 | 10.7 | 5 | 4.5 |
| 2 | 140 | 8.9 | 17 | 0.33 |
| 3 | 170 | 7.3 | 16 | 0.35 |
| 4 | 202 | 6.2 | 22 | 0.33 |
| 5 | 217 | 5.7 | 33 | 1.35 |
| 6 | 250 | 5.0 | 28 | 3.53 |
| 7 | 259 | 4.8 | 17 | 2.63 |
| 8 | 276 | 4.5 | 12 | 0.01 |
| 9* | 300 | 4.2 | 13 | 0.01 |
| 10 | 320 | 3.9 | 20 | 0.22 |
| 11* | 370 | 3.37 | 13 | 1.85 |
| 12 | 400 | 3.1 | 23 | 0.42 |
| 13 | 465 | 2.7 | 33 | 0.02 |
| 14 | 517 | 2.4 | 35 | 0 |

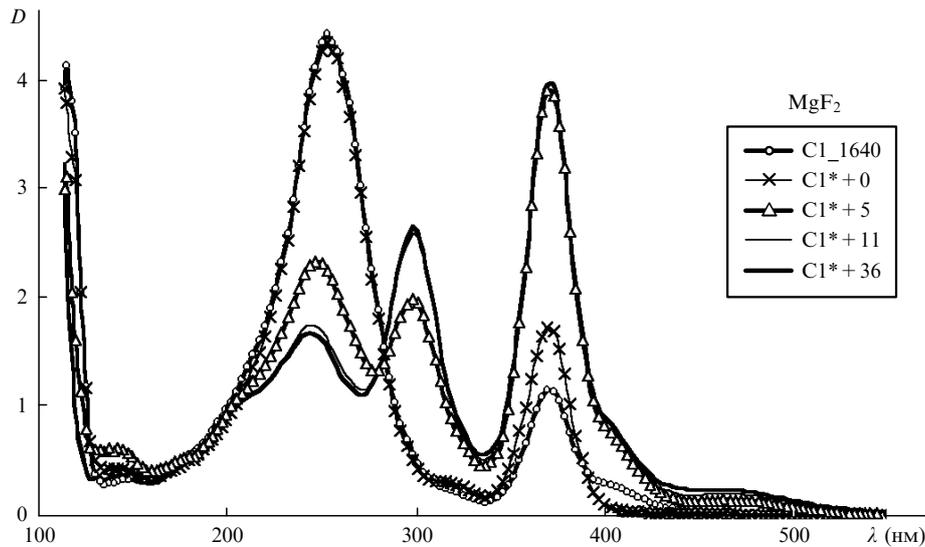


Рис.4. Спектры оптической плотности D образца $C1$ после облучения ЭП с $F_e = 1640$ Дж/см², после двух лет хранения перед облучением КгF-лазером ($C1^*+0$) и после облучения ЛИ с общим флюенсом 5 ($C1^*+5$), 11 ($C1^*+11$) и 36 Дж/см² ($C1^*+36$).

того же образца после соответствующих серий лазерных импульсов, а цифры после знака «+» здесь обозначают общий флюенс излучения КгF-лазера в Дж/см².

Из рис.4 видно, что после первой серии импульсов ЛИ поглощение очень сильно уменьшается в области 260 нм и возрастает во всех более длинноволновых полосах. Последующие серии облучения образца КгF-лазером ведут к дальнейшему уменьшению поглощения в области 260 нм и заметному его возрастанию в полосе ~ 300 нм.

Количественно такое поведение полос поглощения отражается в изменении коэффициентов K_N , которые приведены в табл.2 в третьей–седьмой колонках. Коэффициенты в третьей и четвертой колонках дают представление о релаксации полос при хранении образца в темноте при комнатной температуре в течение двух лет. В четвертой–седьмой колонках величины K_N характеризуют интенсивности полос до и после облучения КгF-лазером. Изменение коэффициентов K_N отражает происходящие при этом процессы в кристалле.

Через пять месяцев после экспериментов с КгF-лазером образец $C1$ был подвергнут облучению ХеСl-лазером ($\lambda = 308$ нм). Флюенс этого ЛИ за 200 импульсов длительностью 75 нс составил 16 Дж/см². Спектр оптической плотности D образца $C1$ перед этим облучением ($C1^{**}+0$) практически совпадал со спектром $C1^*+36$.

Этот спектр вместе со спектром образца $C1$ после облучения ХеСl-лазером ($C1^{**}+16^*$) показан на рис.5. Произшедшие изменения легко понять, сравнивая значения коэффициентов K_N в седьмой и восьмой колонках табл.2. В данном случае в 2.4 раза снизилась интенсивность полос 300 и 465 нм. При этом примерно вдвое увеличилось поглощение в полосе 217 нм, и в 1.5 раза – в полосе 517 нм.

После всех экспериментов с ЛИ образец $C1$ был вновь облучен ЭП установки ЭЛА. За шесть импульсов дополнительный флюенс ЭП на образце возрос на 10 Дж/см². Полученный после этого спектр поглощения образца показан на рис.5 ($C1^{***}_10$). Видно, что этот спектр во многих областях практически совпадает с исходным спектром $C1_{1640}$! Количественно степень этого совпадения для всех полос можно проследить путем сравнения соответствующих коэффициентов в третьей и последней колонках табл.2.

Кроме экспериментов с излучением КгF- и ХеСl-лазеров, была проверена также устойчивость другой сильной полосы поглощения (370 нм) к селективному воздействию света. В этих экспериментах использовалась вторая гармоника излучения титан-сапфирового лазера с $\lambda = 372$ нм. Флюенс этого ЛИ за импульс длительностью 50 фс составлял около 2 мДж/см². Частота следо-

Табл.2. Значения коэффициентов K_N для соответствующих спектров поглощения образца MgF_2 ($C1$).

| N | λ_N^{\max} (нм) | $C1_{1640}$ | $C1^*+0$ | $C1^*+5$ | $C1^*+11$ | $C1^*+36$ | $C1^{**}+16^*$ | $C1^{***}_10$ |
|-----|-------------------------|-------------|----------|----------|-----------|-----------|----------------|---------------|
| 1 | 117 | 4 | 4 | 2 | 1.8 | 1.8 | 2.2 | 3.2 |
| 2 | 140 | 0.29 | 0.4 | 0.6 | 0.35 | 0.35 | 0.47 | 0.4 |
| 3 | 170 | 0.35 | 0.3 | 0.3 | 0.27 | 0.24 | 0.3 | 0.3 |
| 4 | 202 | 0.38 | 0.27 | 0.5 | 0.41 | 0.56 | 0.41 | 0.25 |
| 5 | 217 | 0.75 | 0.8 | 0.58 | 0.6 | 0.44 | 0.9 | 1 |
| 6 | 250 | 2.7 | 2.5 | 1.85 | 1.3 | 1.35 | 1.4 | 2.05 |
| 7 | 259 | 1.5 | 1.6 | 0.15 | 0.1 | 0 | 0 | 2.5 |
| 8 | 276 | 0 | 0 | 0.02 | 0.15 | 0.09 | 0.07 | 0.27 |
| 9* | 300 | 0.01 | 0 | 1.49 | 2.1 | 2.2 | 0.92 | 0.1 |
| 10 | 320 | 0.1 | 0.18 | 0.55 | 0.7 | 0.7 | 0.83 | 0.1 |
| 11* | 370 | 1.1 | 1.7 | 3.85 | 3.62 | 3.9 | 3.91 | 0.4 |
| 12 | 400 | 0.23 | 0.01 | 0.7 | 0.71 | 0.8 | 0.75 | 0.2 |
| 13 | 465 | 0.02 | 0 | 0.13 | 0.19 | 0.23 | 0.09 | 0.008 |
| 14 | 517 | 0 | 0 | 0.01 | 0.015 | 0.033 | 0.048 | 0 |

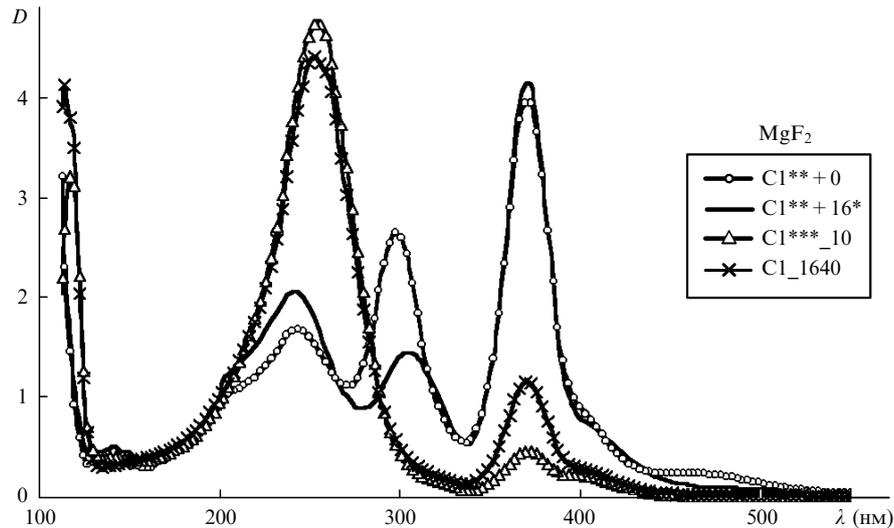


Рис.5. Спектры оптической плотности D образца $C1$ до ($C1^{**}+0$) и после облучения $HeCl$ -лазером с общим флюенсом 16 Дж/см^2 ($C1^{**}+16^*$), а также исходный спектр после облучения образца ЭП с $F_e = 1640 \text{ Дж/см}^2$ ($C1_{1640}$) и его дополнительного облучения с $F_e = 10 \text{ Дж/см}^2$ ($C1^{***}_{10}$).

вания импульсов была равна 10 Гц . Эксперименты проводились с образцом из Korth Kristalle с рабочим номером 3 (К3), который до этого был облучен ЭП с $F_e = 2680 \text{ Дж/см}^2$. Суммарная плотность энергии ЛИ с $\lambda = 372 \text{ нм}$ за серию импульсов составила 10 Дж/см^2 .

Произошедшие изменения спектров поглощения образцов в этих экспериментах были описаны ранее в [15]. Поэтому мы опять охарактеризуем трансформацию спектров с помощью лишь коэффициентов K_N , которые приводятся в табл.3. В третьей колонке (К3+0) даны значения K_N для спектра образца К3, облученного ЭП с $F_e = 2680 \text{ Дж/см}^2$ и пролежавшего до экспериментов с ЛИ два года. В четвертой, пятой и шестой колонках представлены K_N для спектров, полученных через 30 мин (*), через 5 суток (***) и 5 месяцев (***) после облучения образца К3 лазерным излучением с $\lambda = 372 \text{ нм}$ и общим флюенсом 10 Дж/см^2 .

Из третьей и четвертой колонок табл.3 видно, что заметная фототрансформация происходит лишь с полосами 8–12. Лазерное излучение с $\lambda = 372 \text{ нм}$ приводит к уменьшению поглощения в полосе 370 нм почти на порядок. В три раза уменьшается поглощение в полосе 320 нм . При этом почти в три раза увеличивается поглощение в полосе 400 нм , и в два раза – в полосах 279 и 465 нм . После облучения ЛИ, как видно из последних двух столбцов, полосы 10–12 релаксируют к исходному состоянию, а полосы 13 и 14 практически не изменяются.

Табл.3. Значения коэффициентов K_N для соответствующих спектров поглощения образца MgF_2 (К3).

| N | λ_N^{\max} (нм) | К3+0 | К3+10* | К3+10** | К3+10*** |
|-----|-------------------------|-------|--------|---------|----------|
| 4 | 202 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 5 | 217 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 6 | 250 | 4.1 | 4.3 | 4.3 | 4.3 |
| 7 | 259 | 3.3 | 3 | 3 | 3 |
| 8 | 279 | 0.38 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 9 | 300 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| 10 | 320 | 0.34 | 0.12 | 0.14 | 0.18 |
| 11 | 370 | 2.04 | 0.285 | 0.53 | 1.03 |
| 12 | 400 | 0.18 | 0.56 | 0.478 | 0.47 |
| 13 | 465 | 0.005 | 0.009 | 0.014 | 0.013 |
| 14 | 517 | 0.007 | 0.005 | 0.008 | 0.008 |

Было проверено также поведение наведенного ЭП поглощения в MgF_2 при облучении образцов излучением ртутной лампы. Эти эксперименты проводились на образцах из ГОИ, облученных ЭП с флюенсами ~ 100 и $\sim 1000 \text{ Дж/см}^2$. Образцы размещались на расстоянии 6 см от разрядной трубки ртутной лампы РГД-2 и облучались определенное время. После этого проводилось их спектральное исследование. Полученные спектры во многом совпадают с теми, что наблюдались в работах [7, 9]. Поэтому мы снова ограничимся описанием фототрансформации спектров лишь с помощью коэффициентов K_N . В табл.4 представлены результаты исследования образца Г21, облученного ЭП с $F_e = 1240 \text{ Дж/см}^2$ и пролежавшего после этого в темноте два года (Г21*+0), а также коэффициенты K_N для спектров MgF_2 после трехминутного (+3) и тридцатиминутного (+30) облучения образца ртутной лампой.

В этих экспериментах наблюдалось сильное «выгорание» полос 259 и 276 нм и возрастание интенсивности более длинноволновых полос. Странно ведет себя при этом полоса 400 нм . После первого трехминутного облучения ее интенсивность превысила даже интенсивность полосы 370 нм , но при дальнейшем облучении она уменьшилась. Это отмечалось ранее и в работе [8].

Последующее облучение образца практически не меняло соотношение интенсивностей полос, сформировавшиеся после 30-минутного облучения. После окончания

Табл.4. Значения коэффициентов K_N для соответствующих спектров поглощения образца MgF_2 (Г21).

| N | λ_N^{\max} (нм) | Г21*+0 | Г21*+3 | Г21*+30 |
|-----|-------------------------|--------|--------|---------|
| 4 | 202 | 0.5 | 0.6 | 0.6 |
| 5 | 217 | 1.29 | 1.1 | 1.1 |
| 6 | 250 | 2.6 | 2.5 | 2.6 |
| 7 | 259 | 1.5 | 1.5 | 0.5 |
| 8 | 276 | 1.3 | 0.5 | 0.2 |
| 9 | 300 | 0.25 | 0.5 | 0.75 |
| 10 | 320 | 0.23 | 0.27 | 0.4 |
| 11 | 370 | 0.87 | 1.57 | 2.1 |
| 12 | 400 | 0.25 | 1.35 | 1.05 |
| 13 | 465 | 0.05 | 0.1 | 0.15 |
| 14 | 517 | 0.048 | 0.04 | 0.04 |

экспериментов со ртутной лампой у образцов наблюдалось снижение интенсивности полосы 400 нм и рост интенсивности полосы 370 нм, как и у образца КЗ. Из этих экспериментальных результатов стоит отметить также существенное различие в фотоустойчивости полос 6–8.

5. Обсуждение результатов

Выделение отдельных спектральных полос в сложном спектре поглощения сразу ставит вопрос об их происхождении. На основе представленных выше результатов и с учетом имеющейся в работах [1–12, 22–24] информации, а также основ физики кристаллов с дефектами [26, 27] мы пришли к следующему выводу по данному вопросу.

Первая полоса поглощения с максимумом на 117 ± 3 нм и шириной 5 ± 1 нм несомненно принадлежит α -центрам. Расположение этой полосы на УФ границе пропускания кристалла однозначно определяет ее природу [27]. Интенсивность полосы высока, как и у полос F-центров, и монотонно возрастает с ростом флюенса ЭП. При лазерной подсветке в F-полосу ее поглощение уменьшается синхронно с поглощением α -центров (см. табл.2).

Вторая полоса с максимумом на 140 нм принадлежит I-центрам. Положение этой полосы рядом с полосами α -центров наблюдается во многих других кристаллах [27]. Ее интенсивность была незначительной даже при больших F_e , что свидетельствует о низкой эффективности наработки этих центров. Наиболее четко эта полоса выявилась в экспериментах с излучением KгF-лазера (рис.4). В работе [3] ее связывают с поверхностными центрами окраски.

Полоса с максимумом на 170 нм очень загадочна. Она практически нечувствительна к использовавшимся ЛИ ($\lambda = 248, 308$ и 372 нм) и имеет почти одинаковую интенсивность у разных образцов при изменениях флюенса ЭП в пределах $\sim 1000 - 2000$ Дж/см² (рис.2). Все это указывает на справедливость выводов о том, что данная полоса обусловлена поверхностными центрами окраски [3]. Это могут быть и центры, связанные с примесью кислорода, присутствие которого в объеме образца согласно [4] проявляется в наличии поглощения в области 162–165 нм.

Уже давно установлено, что полосы с максимумами на 250 и 259 нм принадлежат F-центрам разной конфигурации и в них свет с разной поляризацией поглощается по-разному [1–11]. В реальных спектрах эти полосы сливаются в самую сильную полосу поглощения MgF₂, максимум которой фиксировался разными авторами на длинах волн 250–265 нм [1–15]. В наших экспериментах оптическая плотность $D(256$ нм) достигала ~ 5 уже при $F_e \sim 1$ кДж/см². При больших F_e величину D по используемой методике определить было невозможно. Поэтому зависимость D от F_e мы находили на крыле этой полосы (на длине волны 301 нм) [16]. При этом $D(301$ нм) практически линейно возрастало с ростом F_e до ~ 10 кДж/см² у всех испытанных образцов. Угол наклона прямых $D(F_e)$ был меньше у наиболее чистых образцов. Такие же зависимости интенсивности полос поглощения на F-центрах от поглощенной дозы различных ионизирующих излучений отмечались ранее в [7, 8, 10].

Отношение амплитудных коэффициентов K_6/K_7 при электронном облучении образцов было равно ~ 1.8 . После облучения с течением времени это отношение у всех образцов увеличивалось в основном из-за уменьшения ин-

тенсивности полосы 259 нм. Из табл.2 и 4 видно, что фотоподсветка в эту полосу приводит к быстрому и практически полному ее «выгоранию». При этом происходит нарастание интенсивностей всех более длинноволновых полос. Причина такого резкого различия в фоточувствительности полос F-центров на 250 и 259 нм пока не ясна.

В экспериментах по обесцвечиванию образцов MgF₂ из ГОИ излучением ртутной лампы в разностных спектрах выявилась новая для этой области спектра полоса с максимумом на 276 ± 3 нм, фоточувствительность которой была еще больше, чем полосы 259 нм. Присутствие этой полосы было установлено и в спектрах других образцов. Однако интенсивность ее в более чистых образцах была существенно меньше, чем в образцах из ГОИ. Исходя из этого данную новую полосу можно приписать F-центрам, локализованным около примесных атомов [26, с. 59]. В образцах из ГОИ такой доминирующей примесью был кислород. Стоит отметить нарастание интенсивности этой полосы со временем при различных источниках облучения и у чистых образцов, что видно из табл.2. Это может свидетельствовать о наличии радиационно-стимулированной диффузии кислорода, а возможно и других примесей, в образце.

Следует также отметить, что характерные спектры наведенного поглощения в MgF₂ после «выжигания» полос 259 и 279 нм (рис.4 и 5) нам удавалось вполне точно смоделировать на основе базисных полос из табл.1 за счет лишь смещения положения максимума полосы 6 с 250 до 248 нм. Введения дополнительных полос с максимумами на 245–247 нм, что было сделано в [5, 10], здесь не потребовалось. А в необходимости смещения положения максимумов ряда полос в пределах 1–3 нм, как и в изменении их полуширин в пределах $\pm 10\%$, мы убедились при моделировании и осуществляли их при подгонке расчетных спектров к экспериментальным. Такие смещения можно оправдать концентрационными эффектами и наличием разных примесей. В ряде работ отмечалась чувствительность этих параметров и к температуре [8, 9, 22].

Сильная полоса поглощения с максимумом на 370 нм принадлежит M-центрам (паре F-центров в соседних узлах решетки) [1–12]. Этим же центрам принадлежат и полосы поглощения 320 и 400 нм [5, 8–10, 12]. Авторы работы [12] приписывают данным центрам и полосу 219 нм. В нашем случае ею может быть полоса 217 нм. На основе этих данных мы и относим четыре полосы с максимумами на 217, 320, 370 и 400 нм к M-центрам. Стоит отметить, что соотношения интенсивностей этих полос, а также их соотношения с интенсивностями других полос не являются постоянными. Они сильно зависят от многих факторов: чистоты образцов, режимов их облучения ионизирующими излучениями, времени после облучения и условий хранения, режимов фотоподсветки. Это обязательно надо принимать во внимание при изучении природы M-центров, да и других центров окраски в MgF₂.

Обсудим теперь поведение последней коротковолновой полосы 202 нм. При первом облучении образца С1 излучением KгF-лазера происходит резкое снижение концентрации F- и α -центров, примерно вдвое повышается интенсивность основной полосы поглощения M-центров с максимумом на 370 нм. Также повышается и интенсивность полосы 202 нм. И далее интенсивность этой полосы изменяется так же, как и полосы 370 нм. Все эти изменения интенсивности полосы 202 нм можно, по крайней

мере качественно, объяснить тем, что она принадлежит M^+ -центру, т. е. паре расположенных рядом F- и α -центров [26, с. 65]. Этому собственному дефекту MgF_2 мы и приписываем полосу с максимумом на 202 нм.

В экспериментах с излучением КгF-лазера для образца С1 (табл.2) после первой серии импульсов было отмечено резкое увеличение амплитудного коэффициента полосы 300 нм (K_9) от нуля до $\sim 1.5 - 2$. Также увеличилось и поглощение на 465 нм (K_{13}). При этом отношение K_9/K_{13} в пределах погрешности определения данных величин было постоянным и равнялось 10. Это указывало на возможную взаимосвязь полос. Для проверки данного предположения и был проведен эксперимент с облучением образца С1 излучением ХеСl-лазера с $\lambda = 308$ нм. Как видно из сравнения величин K_9 и K_{13} в предпоследних двух колонках табл.2, такое облучение привело к одинаковому их уменьшению примерно в 2.4 раза. Все это указывает на то, что полосы 300 и 465 нм могут принадлежать одному поглощающему центру. Из собственных дефектов MgF_2 таковым может быть Н-центр. Длина волны максимума УФ полосы поглощения этого центра 300 нм (4.2 эВ) совпадает с предсказанной в [22, 23]. Выявление и присущей Н-центру длинноволновой полосы поглощения на 465 нм дает важный аргумент в пользу этого вывода.

Если сделанное предположение верно, то возникает вопрос о причинах очень странного поведения концентрации этих френкелевских дефектов в MgF_2 в процессе наработки ионизирующими излучениями других парных к ним дефектов – F- и М-центров. Действительно, при воздействии ЭП концентрация последних монотонно нарастает, а концентрация парного к ним Н-центра остается очень незначительной. Затем, при фотоподсветке в F-полосу, концентрация Н-центров (если полосы 9 и 13 принадлежат им) резко возрастает. Причина такого необычного поведения полос 300 и 465 нм и обуславливающих их центров остается непонятной. О природе новой полосы 517 нм говорить также пока сложно из-за полного отсутствия информации о ее свойствах. Она может принадлежать и M^- -центрам, и R-центрам. Здесь еще надо поработать и экспериментаторам и теоретикам.

Отдельно стоит остановиться на почти полном восстановлении трансформированного фотоподсветкой спектра после небольшого дополнительного облучения образца MgF_2 электронным пучком. Ранее в работе [28] это наблюдалось для полосы 370 нм. Наши результаты показывают, что происходит восстановление и полос 4, 9–14. Природа этого эффекта нам еще не ясна, но он явно может быть использован для многих практических применений.

Несмотря на отсутствие пока четкого представления о природе ряда базисных полос наведенного поглощения в MgF_2 , их выделение дает новый инструмент для количественного описания, а значит и детального изучения, процессов дефектообразования в данном кристалле. А такое изучение свойств MgF_2 безусловно будет полезно не только для науки, но и для техники.

6. Заключение

В настоящей работе проведено разделение спектров наведенного ЭП поглощения в образцах MgF_2 на инди-

видуальные полосы. Выделено 14 таких полос. Они расположены в области 110–600 нм. Форма каждой из них описывалась гауссовым профилем, параметры которого (длина волны максимума полосы и полуширина полосы на полувысоте) приводятся в табл.1. Характеристики восьми из этих полос получены впервые. Использование выделенных базисных полос позволяет подбором амплитудных коэффициентов с последующим суммированием спектральных вкладов полос воспроизводить все наблюдавшиеся спектры наведенного поглощения в образцах MgF_2 . Это дает новый инструмент для количественного описания процессов дефектообразования в данном кристалле при воздействии на него различных излучений на основе анализа изменений амплитудных коэффициентов индивидуальных спектральных полос, что и продемонстрировано в ряде экспериментов.

Обнаружено, что вся совокупность дефектов, нарабатываемых световой подсветкой в радиационно окрашенном MgF_2 , разрушается при небольшом дополнительном облучении образца ЭП. При этом происходит восстановление F-центров.

Авторы выражают благодарность Д.Б.Ставровскому и В.М.Рейтерову за выполнение измерений спектров образцов в ВУФ области и полезные консультации, а также В.М.Борисову и О.Б.Христофорову за облучение образцов ХеСl-лазером.

1. Шишацкая Л.П. и др. *Опт.-мех. пром.*, № 10, 69 (1972).
2. Шишацкая Л.П., Лисицын В.М. *Опт.-мех. пром.*, № 8, 53 (1978).
3. Будина Н.Е., Рейтеров В.М., Шишацкая Л.П. *Опт.-мех. пром.*, № 9, 48 (1982).
4. Апинов А. и др. *Опт.-мех. пром.*, № 8, 10 (1983).
5. Жукова Е.В. и др. *Оптический журн.*, **69** (3), 25 (2002).
6. Hata K., Watanabe M., Watanabe S. *Appl. Phys. B*, **50**, 55 (1990).
7. Blunt R.F., Cohen M.I. *Phys. Rev.*, **153**, 1031 (1967).
8. Sibley W.A., Facey O.E. *Phys. Rev.*, **174**, 1076 (1968).
9. Facey O.E., Sibley W.A. *Phys. Rev.*, **186**, 926 (1969).
10. Никанович М.В. и др. *Оптика и спектроскопия*, **60**, 307 (1986).
11. Вахидов Ш.А. и др. *ЖТФ*, **51**, 2325 (1981).
12. Davidson A.T. et al. *Phys. Rev. B*, **48**, 782 (1993).
13. Sergeev P.V. et al. *Proc. 12th Int. Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials* (Tomsk, Russia, 2003, p. 82).
14. Mironov I.A. et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5479**, 135 (2003).
15. Sergeev A.P., Sergeev P.V., Zvorykin V.D. *Изв. вузов. Сер. Физика, № 10 (Приложение)*, 312 (2006).
16. Сергеев П.Б. и др. *Оптический журн.*, **72**, 493 (2005).
17. Сергеев П.Б. и др. *Оптический журн.*, **71**, 93 (2004).
18. Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. *Квантовая электроника*, **37** (8), 706 (2007).
19. Sergeev P.V. *J. Sov. Laser Res.*, **14** (4), 237 (1993).
20. Боев С.Г., Ушаков В.Я. *Радиационное накопление заряда в твердых диэлектриках и методы его диагностики* (М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 12).
21. Фок М.В. *Труды ФИАН*, **59**, 3 (1972).
22. Williams R.T. et al. *Phys. Rev. B*, **15**, 5003 (1977).
23. Song K.S., Williams R.T. *Self-Trapped Excitons* (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1993).
24. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Гречкина Т.В. *Спектроскопия твердого тела*, **95**, 797 (2003).
25. Сергеев А.П. *Тезисы конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики»* (М.: ФИАН, 2006, с. 226, 227).
26. Стоунхэм А.М. *Теория дефектов в твердых телах* (М.: Мир, 1978, т. 2).
27. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (М.: Наука, 1985, с. 101).
28. Барышников В.И. и др. *Оптика и спектроскопия*, **67**, 217 (1989).